



⑬ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 37 813 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**A 61 K 7/075**

⑳ Aktenzeichen: 199 37 813.4  
㉔ Anmeldetag: 11. 8. 1999  
㉕ Offenlegungstag: 15. 2. 2001

**DE 199 37 813 A 1**

㉚ Anmelder:  
Kao Corp., Tokio/Tokyo, JP

㉜ Vertreter:  
HOFFMANN · EITLE, 81925 München

㉚ Erfinder:  
Dubowoj, Polina, 64319 Pfungstadt, DE; Fath,  
Bettina, 69469 Weinheim, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑤④ Flüssiges Haarwaschmittel
- ⑤⑦ Eine wäßrige Haarwaschmittelzusammensetzung enthält
- a) 2,5 bis 50 Gew.-% mindestens eines Polyethylenglycol-(3-10)-C 8 -C 18 -Alkylcitrat-sulfosuccinats und/oder dessen wasserlöslichen Salzen und
- b) 0,25 bis 10 Gew.-% eines C 1 -C 4 -Alkylacrylat/Dimethyl- oder Diethylaminoethyl(meth)acrylat/C 10 -C 30 -Alkyl-Polyethylenglykol-10-30-itaconat-Terpolymers, jeweils berechnet auf die Gesamtzusammensetzung, sowie vorzugsweise weitere anionische, nichtionische, zwitterionische und/oder amphotere Tenside.
- Diese Zusammensetzungen gestatten insbesondere die Herstellung von hautmilden, gut schäumenden, viskositätsstabilen Shampoos, die auf das Haar konditionierend wirken, insbesondere die Naß- und Trockenkämmbarkeit, den Glanz, den weichen Griff und das Volumen desselben verbessern.

**DE 199 37 813 A 1**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein flüssiges Haarwaschmittel auf wäßriger Basis mit optimalen Eigenschaften.

Derartige Mittel enthalten üblicherweise mindestens eine oberflächenaktive Substanz, insbesondere ein anionisches Tensid, und, falls es sich um Shampoos handelt, auch ein haarkonditionierendes Polymer, vorzugsweise ein kationisches.

Obwohl sich diese Produkte an sich bewährt haben, besteht immer noch ein Bedürfnis zur Verbesserung ihrer Wirksamkeit, insbesondere hinsichtlich Volumen, Glanz, Kämmbarkeit und Feeling der damit gewaschenen Haare.

Darüber hinaus wird von einem Körperreinigungsmittel ein gutes Schaumvermögen, vor allem ein hohes Schaumvolumen, erwartet.

Schließlich sollen solche Produkte auch extrem mild sein, d. h., eine vollständige Haut- und Schleimhautverträglichkeit aufweisen.

Außerdem sollen diese Shampoos, insbesondere wenn sie gelförmig und transparent sind, viskositätsstabil sein.

Es wurde nun gefunden, daß man ein Haarwaschmittel erhält, das diese Anforderungen optimal erfüllt, wenn dieses Gemisch auf wäßriger Grundlage

a) 2,5 bis 50 Gew.-% mindestens eines Polyethylenglykol(3-10)-C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylcitratsulfosuccinats und/oder dessen wasserlöslichen Salze; und

b) 0,25 bis 10 Gew.-% eines C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylacrylat/Dimethyl- oder Diethylaminoethyl(meth)acrylat/C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl-Polyethylenglykol-10-30-itaconat-Terpolymeren,

jeweils berechnet auf die Gesamtzusammensetzung, enthält.

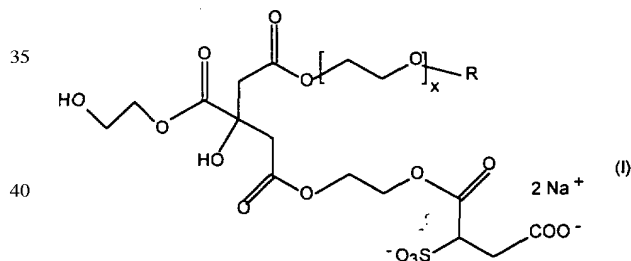
Ein weiterer Vorteil dieser Zusammensetzungen besteht in der selbstverdickenden Wirksamkeit dieser Gemische, d. h., es ist nicht erforderlich, zusätzliche anorganische oder organische Verdickungsmittel zuzusetzen, um den für Shampoos besonders bevorzugten Viskositätsbereich von etwa 1000 bis 60 000 mPa · s bei 25°C, gemessen im Brookfield-Viskosimeter, zu erreichen.

Die Anwesenheit solcher Verdickungsmittel kann Stabilitätsprobleme hervorrufen, da sie mit anderen Bestandteilen interferieren können. Dies ist bei den Shampoos auf Basis der erfindungsgemäßen Zusammensetzung nicht der Fall.

Bevorzugtes Polyethylenglykol-C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylcitrat-sulfosuccinat im Rahmen der Erfindung ist das PEG-5-Laurylcitrat-Sulfosuccinat, insbesondere als Dinatriumsalz.

Dieses Tensid ist als "Rewopol®SB CS50" als 50%iges Konzentrat im Handel und wird in der Regel in Kombination mit weiteren anionischen Tensiden, insbesondere Alkylethersulfaten, eingesetzt.

Die allgemeine Formel dieser Tenside ist



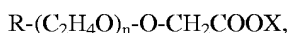
wobei R einen C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl- oder Alkenylrest und x eine Zahl von 3 bis 10 bedeutet.

Geeignete weitere anionaktive Tenside im Rahmen der Erfindung können zusätzlich in einer Menge von mindestens 2,5 bis etwa 4,5 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% der Zusammensetzung, enthalten sein.

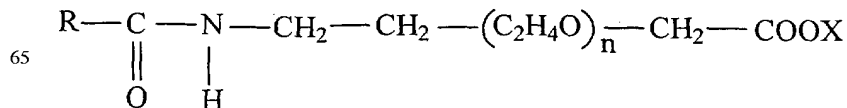
Dabei handelt es sich um solche vom Sulfat-, Sulfonat-, Carboxylat- und Alkylphosphat-Typ, vor allem natürlich diejenigen, die in Shampoos üblicherweise zum Einsatz gelangen, beispielsweise die bekannten C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylsulfate und insbesondere die entsprechenden Ethersulfate, beispielsweise C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkylethersulfat, Laurylethersulfat, insbesondere mit 1 bis 4 Ethylenoxidgruppen im Molekül, weiterhin Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamidsulfate, die durch Ethoxylierung und anschließende Sulfatierung von Fettsäurealkanolamiden erhalten werden, und deren Alkalisalze sowie Salze langkettiger Mono- und Dialkylphosphate, die milde, hautverträgliche Detergentien darstellen.

Im Rahmen der Erfindung weiterhin geeignete anionische Tenside sind  $\alpha$ -Olefinsulfonate bzw. deren Salze und insbesondere Alkalisalze von Sulfobernsteinsäurehalbestern, beispielsweise das Dinatriumsalz des Monoocytlsulfosuccinats, und Alkalisalze langkettiger Monoalkylethoxysulfosuccinate.

Geeignete Tenside vom Carboxylat-Typ sind Alkylpolyethercarbonsäuren und deren Salze der Formel



worin R eine C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylgruppe, vorzugsweise eine C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkylgruppe, n eine Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 17, und X H oder vorzugsweise ein Kation der Gruppe Natrium, Kalium, Magnesium und Ammonium, das gegebenenfalls hydroxyalkylsubstituiert sein kann, bedeuten, sowie Alkylamidopolyethercarbonsäuren der allgemeinen Formel



worin R und X die vorstehend angegebene Bedeutung haben und n insbesondere für eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 2,5 bis 5, steht.

Derartige Produkte sind seit längerem bekannt und im Handel, beispielsweise unter den Handelsnamen "AKYPO®" und "AKYPO-SOFT®".

Auch C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Acylisethionate können, allein oder im Gemisch mit anderen Tensiden, eingesetzt werden, ebenso Sulfosuccinate und deren Ester.

Es können auch Mischungen aus mehreren anionischen Tensiden eingesetzt werden, beispielsweise ein Gemisch aus einem  $\alpha$ -Olefin sulfonat und einem Sulfosuccinat, vorzugsweise im Verhältnis von 1 : 3 bis 3 : 1, oder einem Ethersulfat und einer Polyethercarbonsäure oder Alkylamidoethercarbonsäure.

Eine Übersicht über die in flüssigen Körperreinigungsmitteln zum Einsatz gelangenden anionaktiven Tenside findet sich im übrigen in der Monographie von K. Schrader, "Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika", 2. Aufl. (1989, Hüthig Buchverlag), S. 683 bis 691.

Der bevorzugte Mengenbereich an weiteren anionischen Tensiden in den erfindungsgemäßen flüssigen Haarreinigungsmitteln liegt zwischen etwa 5 und etwa 30 Gew.-%, insbesondere bei etwa 7,5 bis etwa 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bei etwa 10 bis etwa 20 Gew.-%, berechnet auf die Gesamtzusammensetzung des Mittels, je nachdem, ob es sich um Konzentrate handelt.

Der Gesamtanteil anionischer Tenside liegt vorzugsweise zwischen etwa 5 und 50 Gew.-%, berechnet auf die Gesamtzusammensetzung des Shampoos.

Besonders bevorzugt ist das N-Lauroylglutamat, insbesondere als Natriumsalz. Weitere geeignete N-Acylaminocarbonsäuren sind beispielsweise N-Lauroylsarcosinat, N-C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Acylasparaginsäure, N-Myristoylsarcosinat, N-Oleoylsarcosinat, N-Lauroylmethyllalanin, N-Lauroyllysine und N-Lauroylaminopropylglycin, vorzugsweise in Form ihrer wasserlöslichen Alkali- oder Ammonium-, insbesondere Natriumsalze.

Der zweite essentielle Bestandteil der erfindungsgemäßen Shampoos ist ein Terpolymerisat aus einem C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylacrylat, vorzugsweise Ethylacrylat, Dimethyl- oder Diethylaminoethylacrylat- oder -methacrylat und einem C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl-Polyethylenglykol-10-30-itaconat.

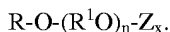
Die Herstellung dieser Polymeren und ihre Verwendung in kosmetischen Mitteln ist an sich bekannt. Es war jedoch überraschend und nicht vorhersehbar, daß sie in den speziellen Detergengemischen nach der Erfindung eine stabilisierende, schaumverbessernde und der Hautreizung entgegenwirkende sowie zusätzliche konditionierende Aktivität aufweisen.

Diese Produkte können durch Copolymerisation der entsprechenden Monomeren in an sich bekannter Weise hergestellt werden; sie sind auch auf dem Markt erhältlich.

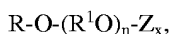
Als bevorzugter Itaconsäureester wird ein PEG-10-25-, insbesondere PEG-20-C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>-alkylitaconat eingesetzt.

Die bevorzugte Menge liegt bei etwa 0,5 bis 7,5, insbesondere etwa 0,75 bis etwa 5 Gew.-% des Haarwaschmittels.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können als weiteren essentiellen Bestandteil nichtionische Tenside enthalten. Solche sind vorzugsweise Alkylpolyglucoside der Formel



Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können als weiteren essentiellen Bestandteil nichtionische Tenside enthalten. Solche sind vorzugsweise Alkylpolyglucoside der Formel



worin R eine Alkylgruppe mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, R<sup>1</sup> eine Ethylen- oder Propylengruppe, Z einen Saccharidrest mit 5 bis 6 Kohlenstoffatomen, n eine Zahl von 0 bis 10, und x eine Zahl zwischen 1 und 5 bedeuten.

Diese Alkylpolyglucoside sind insbesondere als ausgezeichnete hautverträgliche schaumverbessernde Mittel in flüssigen Wasch- und Körperreinigungsmitteln bekannt geworden und sind vorzugsweise in einer Menge von etwa 1 bis 15, insbesondere 2,5 bis 10 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung enthalten.

Weitere nichtionische Tensidbestandteile sind beispielsweise langkettige Fettsäuremono- und -dialkanolamide, wie Cocosfettsäuremonoethanolamid und Myristinfettsäuremonoethanolamid, die auch als Schaumverstärker eingesetzt werden können.

Geeignete nichtionische Tenside sind auch die bekannten Ethoxylate von Fettalkoholen wie z. B. Laureth-, Coceth-, Myristeth-, Ceteth-, Oleth-Produkte.

Andere mitverwendbare nichtionische Tenside sind z. B. die verschiedenen Sorbitanester, wie Polyethylenglykolsorbitanstearinsäureester, Fettsäurepolyglykolester oder auch Mischkondensate aus Ethylenoxid und Propylenoxid, wie sie beispielsweise unter der Handelsbezeichnung "Pluronic" im Verkehr sind.

Weitere einsetzbare nichtionische Tenside sind Aminoxide in einer Menge von etwa 0,25 bis etwa 5, vorzugsweise etwa 0,5 bis etwa 3,5 Gew.-%, berechnet auf die Gesamtzusammensetzung des Mittels.

Solche Aminoxide gehören seit langem zum Stand der Technik, beispielsweise C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyldimethylaminoxide wie Lauryldimethylaminoxid, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylamidopropyl- oder -ethylaminoxide, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyldi(hydroxyethyl)- oder -(hydroxypropyl)aminoxide, oder auch Aminoxide mit Ethylenoxid- und/oder Propylenoxidgruppen in der Alkylkette.

Solche Aminoxide sind beispielsweise unter den Bezeichnungen "Ammonyx®", "Aromox®" oder "Genaminox®" im Handel.

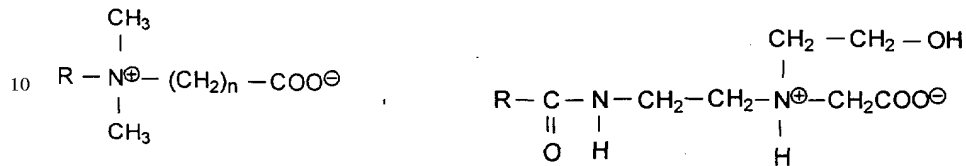
Gemische aus anionaktiven Tensiden und Alkylpolyglucosiden sowie deren Verwendung in flüssigen Körperreinigungsmitteln sind an sich bereits bekannt, beispielsweise aus der EP-A 70 074. Die dort beschriebenen Gemische sind prinzipiell auch im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignet; ebenso die aus der EP-A 358 216 bekannten Gemische aus Sulfosuccinaten und Alkylpolyglucosiden.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können als weiteren Tensidbestandteil auch amphotere bzw. zwitterio-

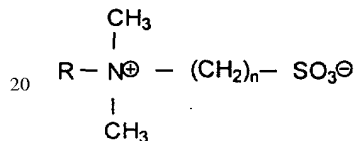
nische Tenside in einer Menge von etwa 0,5 bis etwa 10, vorzugsweise von etwa 1 bis etwa 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, enthalten.

- Als solche sind insbesondere die verschiedenen bekannten Betaine wie Fettsäureamidoalkylbetaine und Sulfobetaine, beispielsweise Laurylhydroxysulfobetain, zu nennen; auch langkettige Alkylaminosäuren wie Cocoaminoacetat, Cocoaminopropionat und Natriumcocoamphopropionat und -acetat haben sich als geeignet erwiesen.

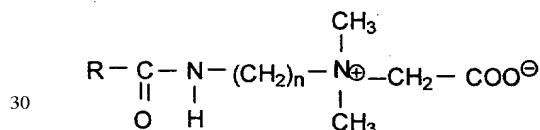
Im einzelnen können Betaine der Struktur



- wobei R eine C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylgruppe und n 1 bis 3 bedeuten, Sulfobetaine der Struktur



- wobei R eine C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylgruppe und n 1 bis 3 bedeuten, und Amidoalkylbetaine der Struktur



wobei R eine C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylgruppe und n 1 bis 3 bedeuten, verwendet werden.

- Das Gewichtsverhältnis anionisches Tensid zu C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Acylaminocarbonsäure(n), falls vorhanden, liegt nach einer bevorzugten Ausführungsform vorzugsweise zwischen 10 : 1 und 1 : 3, von C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Acylaminocarbonsäure(n) zu nichtionischen Tensid, falls vorhanden, zwischen 1 : 3 bis 3 : 1, und von C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Acylaminocarbonsäure(n) zum amphoteren bzw. zwitterionischen Tensid, falls vorhanden, zwischen 1 : 3 und 3 : 1.

- Die erfindungsgemäßen Shampoos enthalten vorzugsweise haarkonditionierende Polymere. Deren Anteil in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen liegt üblicherweise zwischen etwa 0,05 und etwa 7,5, vorzugsweise 0,1 und 5, insbesondere etwa 0,25 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Mittels. Es können nichtionische Polymere, vorzugsweise alkohol- und/oder wasserlösliche Vinylpyrrolidon-Polymere wie ein Vinylpyrrolidon-Homopolymerisat oder -Copolymerisat, insbesondere mit Vinylacetat, sein.

- Geeignete Vinylpyrrolidon-Polymere sind z. B. die unter dem Handelsnamen "Luviskol®" bekannten Produkte, beispielsweise die Homopolymerisate "Luviskol® K 30, K 60 und K 90" sowie die wasser- bzw. alkohollöslichen Copolymerisate aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat, die unter dem Handelsnamen "Luviskol® VA 55 bzw. VA 64" von der BASF AG vertrieben werden.

Weitere geeignete nichtionische Polymere sind Vinylpyrrolidon/Vinylacetat/Vinylpropionat-Copolymere wie "Luviskol® VAP 343", Vinylpyrrolidon/(Meth)Acrylsäureester-Copolymere sowie Chitosan-Derivate.

- Anstelle oder zusätzlich zu den nichtionischen Polymeren können als haarkonditionierende Polymere insbesondere kationische und/oder auch anionische und/oder amphotere Polymere in den genannten Mengen eingesetzt werden.

- Bevorzugte haarkonditionierende kationische Polymere sind die altbekannten quaternären Cellulosederivate des Typs "Polymer JR" sowie quaternisierte Homo- und Copolymere des Dimethyldiallylammoniumchlorids, wie sie unter dem Handelsnamen "Merquat®" im Handel sind, quaternäre Vinylpyrrolidon-Copolymere, insbesondere mit Dialkylaminoalkyl(meth)acrylaten, wie sie unter dem Namen "Gafquat®" bekannt sind, Copolymerisate aus Vinylpyrrolidon und Vinylimidazoliummethochlorid, die unter dem Handelsnamen "Luviquat®" angeboten werden, Polyamino-Polyamid-Derivate, beispielsweise Copolymere von Adipinsäure-Dimethylaminohydroxypropyldiethylentriamin, wie sie unter dem Namen "Cartaretine® F" vertrieben werden, sowie auch bisquaternäre langkettige Ammoniumverbindungen der in der US-PS 4 157 388 beschriebenen Harnstoff-Struktur, die unter dem Handelsnamen "Mirapol® A 15" im Handel sind.

- Verwiesen wird in diesem Zusammenhang auch auf die in den DE-OS 25 21 960, 28 11 010, 30 44 738 und 32 17 059 genannten kationaktiven Polymeren sowie die in der EP-A 337 354 auf den Seiten 3 bis 7 beschriebenen Produkte. Es können auch Mischungen verschiedener kationischer Polymere eingesetzt werden.

Zu den kationischen Polymeren zählen auch die in des EP-A 524 612 und der EP-A 640 643 beschriebenen Quaternisierungsprodukte aus Pfropfpolymerisaten von Organopolysiloxanen und Polyethyloxazolin.

- Als amphotere Polymere, die allein oder im Gemisch mit mindestens einem weiteren kationischen, nichtionischen oder anionischen Polymeren zum Einsatz gelangen, seien insbesondere Copolymerisate aus N-Octylacrylamid, (Meth)Acrylsäure und tert.-Butylaminoethylmethacrylat vom Typ "Amphomer®"; Copolymerisate aus Methacryloyl-ethylbetain und Alkylmethacrylaten vom Typ "Yukaformer®", z. B. das Butylmethacrylat-Copolymere "Yukaformer® Am75"; Copolymerisate aus Carboxylgruppen und Sulfongruppen enthaltenden Monomeren, z. B. (Meth)Acrylsäure

und Itaconsäure, mit basische Gruppen, insbesondere Aminogruppen, enthaltenden Monomeren wie Mono- bzw. Dialkylaminoalkyl(meth)acrylaten bzw. Mono- bzw. Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamiden; Copolymere aus N-Octylacrylamid, Methylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, N-tert.-Butylaminoethylmethacrylat und Acrylsäure sowie die aus der US-A 3,927,199 bekannten Copolymeren genannt.

Geeignete anionische Polymere sind Vinylalkylether-, insbesondere Methylvinylether/Maleinsäure-Copolymere, die durch Hydrolyse von Vinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymeren entstehen und unter der Handelsbezeichnung "Gantrez® AN oder ES" vertrieben werden. Diese Polymere können auch teilverestert sein, beispielsweise "Gantrez® ES 225", der Ethylester eines Ethylvinylethers/Maleinsäure-Copolymers, oder der Butyl- oder Isobutylester desselben.

Weitere geeignete anionische Polymere sind insbesondere Vinylacetat/Crotonsäure- oder Vinylacetat/Vinylneodecanoat/Crotonsäure-Copolymere des Typs "Resyn®"; Natriumacrylat/Vinylalkohol-Copolymere des Typs "Hydagen® F", Natriumpolystyrolsulfonat, z. B. "Flexan® 130"; Ethylacrylat/Acrylsäure/N-tert.-Butylacrylamid-Copolymere des Typs "Ultrahold®"; Vinylpyrrolidon/Vinylacetat/Itaconsäure-Copolymere, Acrylsäure/Acrylamid-Copolymere bzw. Natriumsalze derselben vom Typ "Reten®"; etc.

Die erfindungsgemäßen Shampoos können zusätzlich auch noch weitere konditionierende Wirkstoffe wie Eiweißhydrolysate und Polypeptide, z. B. Keratinhydrolysate, Kollagenhydrolysate vom Typ "Nutrilan®" oder Elastinhydrolysate sowie insbesondere auch pflanzliche, gegebenenfalls kationisierte Eiweißhydrolysate, z. B. "Gluadin®" enthalten.

Die erfindungsgemäßen Haarwaschmittel können selbstverständlich in diesen üblichen Stoffe enthalten.

Als solche seien beispielhaft Komplexbildner, Farbstoffe, Konservierungsmittel, pH-Regler, Viskositätsregler wie anorganische Salze, soweit sie nicht ohnehin in den Tensid-Ausgangsmischungen enthalten sind, Duftstoffe, Perlglanzmittel, Verdickungsmittel, Feuchthaltemittel, pflanzliche und tierische Öle wie Jojobaöl, Fettsäureester wie z. B. Isopropylmyristat, Ethylpalmitat, Lecithin und dessen Derivate etc. genannt.

Eine Auflistung solcher Zusatzstoffe findet sich ebenfalls bei Schrader, I.C., auf S. 695 bis 722.

Ein weiterer bevorzugter Bestandteil ist Ethoxydiglykol, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-% des erfindungsgemäßen Mittels.

Schließlich können auch noch bekannte Polysiloxane als konditionierende Mittel in den erfindungsgemäßen flüssigen Haarwaschmitteln mitverwendet werden. Deren bevorzugter Anteil liegt dabei etwa zwischen 0,5 und etwa 5, insbesondere 1 bis 3 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung.

Geeignet sind sowohl leichtflüchtige als auch schwerflüchtige cyclische oder lineare Polysiloxane, beispielsweise die unter den Trivialnamen "Dimethicone" bzw. "Phenyldimethicone" sowie "Cyclomethicone" bekannten Silikonöle.

Geeignet sind beispielsweise auch die in der EP-A 398 177 beschriebenen Silikonderivate, die dort in Kombination mit Alkylpolyglucosiden in flüssigen Detergens-Zusammensetzungen eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt ist die Mitverwendung von an sich bekannten Pflanzenextrakten, vorzugsweise in einer Menge von etwa 0,01 bis etwa 10 Gew.-%, berechnet als Trockenrückstand desselben auf die Gesamtmenge des Haarwaschmittels, die durch die Anwesenheit des Terpolymers stabilisiert werden.

Geeignete wäßrige (z. B. Wasserdampf-destillierte), alkoholische oder wäßrig-alkoholische Pflanzenextrakte sind insbesondere Extrakte von Blättern, Früchten, Blüten, Wurzeln, Rinden oder Stämmen von Aloe, Ananas, Artischocken, Arnika, Baldrian, Bilsenkraut, Birke, Brennesseln, Echinacea, Efeu, Engelwurz, Enzian, Farnen, Fichtennadeln, Ginster, Hafer, Hagebutten, Hamamelis, Heublumen, Holunder, Hopfen, Huflattich, Johannisbeeren, Kamillen, Karotten, Kastanien, Klee, Klettenwurzeln, Lindenblüten, Maiglöckchen, Meeralgen, Melisse, Mistel, Passionsblumen, Ratanhia, Ringelblumen, Rosmarin, Roßkastanien, Rotdorn, Salbei, Schachtelhalm, Schafgarbe, Schlüsselblumen, Taubnesseln, Thymian, Weinblättern, Weißdorn, etc.

Geeignete Handelsprodukte sind beispielsweise die verschiedenen "Extrapone®", "Sedaplant®" und "Hexaplant®". Extrakte und deren Herstellung sind auch in "Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis", 4. Aufl., beschrieben.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden den erfindungsgemäßen Shampoos sichtbare Teilchen zugesetzt, vorzugsweise in einer Menge von etwa 0,05 bis etwa 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%, berechnet auf das Haarwaschmittel. Durch die Anwesenheit des Terpolymers werden diese Teilchen im Shampoo dauerhaft dispergiert und stabilisiert.

Solche Teilchen sind beispielsweise Pigmente wie Perlglanzpigmente oder sonstige Farbglanzpigmente, die zur Verstärkung des Glanzes auch oberflächenbehandelt, z. B. metallisiert sein können.

Weitere Teilchen können gefärbte Mikrokapseln, gefüllt oder ungefüllt, sein (vgl. z. B. die EP 0 590 538 A1); auch die in der DE 197 38 247 A1 beschriebenen Mikropartikel sind geeignet.

Der Teilchendurchmesser dieser sichtbaren Teilchen liegt vorzugsweise zwischen etwa 1 und etwa 3000, insbesondere etwa 25 bis 50 und 2000 Mikron.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch Farbstoffe zur direkten oder oxidativen Färbung von Haaren enthalten, also sogenannte Tönungs- oder Färbeshampoos.

Es hat sich nämlich gezeigt, daß der Zusatz des Terpolymers auch die Färbereigenschaften, insbesondere die Färbeintensität solcher Färb- bzw. Tönungsshampoos erheblich erhöht.

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen liegt im üblichen Bereich zwischen etwa 5 und 8,5; für Spezialprodukte kann er auch unterhalb 5 eingestellt werden.

Die Viskosität liegt vorzugsweise im Bereich zwischen etwa 2000 und etwa 75 000 mPa · s bei 25°C, vorzugsweise etwa 5000 bis etwa 60 000, insbesondere 10 000 bis 50 000 mPa · s bei 25°C, gemessen nach Brookfield oder Höppler bei einer Scherspannung von 10 sec<sup>-1</sup> und einer Spindel Nr. 4 oder 5.

Besonders bevorzugt sind klare gelförmige Shampoos im Bereich zwischen etwa 15 000 und etwa 40 000 mPa · s bei 25°C.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können natürlich auch zur Körperreinigung allgemein, d. h. als Dusch- und Schaumbademittel verwendet werden.

Die folgenden Beispiele dienen der Illustration der Erfindung. Die Herstellung der erfindungsgemäßen Produkte erfolgt durch Zusammenrühren der einzelnen Komponenten in Wasser, wobei auch Vormischungen verschiedener Be-

standteile verwendet werden können.

### Beispiel 1

#### 5 Shampoo-Konzentrat

	Gew.-%
Citronensäurelaurylpolyglykolestersulfosuccinat, Dinatriumsalz	10,0
C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> -Fettalkoholethersulfat (~2,5 EO)	4,0
10 C <sub>8</sub> -C <sub>12</sub> -Alkylglucosid (P.D. $\approx$ 1,5)	4,0
Natriumlauroylglutamat	2,0
Ethylacrylat/Diethylaminoethylmethacrylat/C <sub>10</sub> -C <sub>20</sub> -Alkyl-/PEG-20-itaconat-Terpolymer	3,0
Kationisches Polymer (Polyquaternium-7)	Gew.-%
15 Natriumbenzoat	10,0
Natriumsorbat	4,0
Parfum	4,0
PEG-40-Hydriertes Ricinusöl	2,0
Citronensäure	3,0
20 Benzophenone-3	0,2
Wasser	ad 100,0
pH-Wert	6,0
Viskosität bei 25°C im Brookfield-Viskosimeter, Spindel Nr. 4 (5rpm)	~40 000 mPa · s

- 25 Dieses Shampoo wurde mit einem Shampoo verglichen, das kein Terpolymer enthielt.  
 Das erfindungsgemäße Shampoo zeigte ein signifikant besseres Schaumverhalten bezüglich Schaumvolumen, "Cremigkeit" des Schaumes und Einheitlichkeit des Schaums.  
 Im Halbseiten-Doppelblindversuch an 10 Probanden wurden auch eine signifikant verbesserte Naß- und Trocken-
- 30 kämmbarkeit, ein weicher Griff und Volumen sowie ein erhöhter Glanz beobachtet.  
 Das Shampoo blieb während dreimonatiger Lagerung bei 40°C viskositätsstabil.

### Beispiel 2

#### 35 Shampoo-Konzentrat für trockenes bzw. geschädigtes Haar

	Gew.-%
Citronensäurelaurylpolyglykolestersulfosuccinat, Dinatriumsalz	4,0
Natriumlaurylethersulfat (~2,5 EO)	5,0
40 Natriumlauroylsarkosinat	2,0
C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> -Alkylglucosid (P.D. $\approx$ 1,4)	5,0
Lauroylhydroxysultain	2,0
Kationischer Konditionierer (Esterquat; Tetranyl® CO 40)	0,8
Parfum	0,5
45 Ethylacrylat/Diethylaminoethylmethacrylat/Lauryl-PEG-15-itaconat-Terpolymer	3,0
Natriumbenzoat	0,6
Polyquaternium-7	1,0
PEG-60-hydriertes Ricinusöl	0,5
50 Zitronensäure	1,0
Wasser	ad 100,0
pH-Wert	6,0
Viskosität bei 25°C im Brookfield-Viskosimeter, Spindel Nr. 4 (5rpm)	~38 000 mPa · s

- 55 Es wurde ein Shampoo mit sehr gutem Schaumvermögen und guter Hautverträglichkeit sowie besseren haarkonditionierenden Eigenschaften gegenüber einem Shampoo ohne Terpolymer erhalten.  
 Das Shampoo blieb bei dreimonatiger Lagerung bei 40°C viskositätsstabil.

### Beispiel 3

#### 60 Shampoo-Konzentrat

	Gew.-%
65 Citronensäurelaurylpolyglykolestersulfosuccinat, Dinatriumsalz	10,0
Natriumlaurylethersulfat (~4 EO)	5,0
Natriumlauroylglutamat	2,5

	Gew.-%	
C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> -Alkylglucosid (P.D. $\approx$ 1,4)	4,5	
Kokosdimethylaminoxid	1,5	
Natriumcocoamphoacetat	2,5	
Ethylacrylat/Diethylaminoethylmethacrylat/C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> -Alkyl-PEG-15-itacolat-Terpolymer	2,5	5
Konservierungsmittel	0,5	
Polyquaternium-7	0,5	
Zitronensäure	0,5	
Milchsäure	0,1	10
Pyrrolidoncarbonsäure	0,1	
Glycolsäure	0,1	
Apfelsäure	0,1	
Parfum	0,5	
Wasser	ad 100,0	15
pH-Wert	6,0	
Viskosität bei 25°C im Brookfield-Viskosimeter, Spindel Nr. 4 (5rpm)	~30 000 mPa · s	

Dieses Produkt zeigte gegenüber einem Terpolymer-freien Produkt ein besseres Schaumverhalten, eine verbesserte Naß- und Trockenkämmbarkeit, Glanz und Volumen des damit gewaschenen Haares und war bei dreimonatiger Lagerung bei 40°C viskositätsstabil. 20

#### Beispiel 4

#### Gel-Shampoo

	Gew.-%	
Citronensäurelaurylpolyglykolestersulfosuccinat, Dinatriumsalz	6,0	
Natriumlaurylethersulfat (~2,5 EO)	6,0	30
Natriumlauroylglutamat	2,0	
C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> -Alkylglucosid (P.D. $\approx$ 1,4)	5,0	
Cocoamidopropylbetain	2,5	
Parfum	0,5	
Ethylacrylat/Diethylaminoethylmethacrylat/C <sub>10</sub> -C <sub>18</sub> -Alkyl-PEG-15-itacolat-Terpolymer	3,0	35
Natriumbenzoat	0,6	
Polyquaternium-7	1,2	
Mikroteilchen (Floraspheres® der Fa. Floratech, mittlerer Teilchendurchmesser etwa 1300–1700 µm)	2,0	40
PEG-60-hydriertes Ricinusöl	0,5	
Zitronensäure	1,0	
Wasser	ad 100,0	
pH-Wert	5,6	
Viskosität bei 25°C im Brookfield-Viskosimeter, Spindel Nr. 4 (5rpm)	~45 000 mPa · s	45

Es wurde ein Shampoo mit sehr gutem Schaumvermögen und guter Hautverträglichkeit sowie besseren haarkonditionierenden Eigenschaften gegenüber einem Shampoo ohne Terpolymer erhalten.

Das Shampoo blieb bei dreimonatiger Lagerung bei 40°C viskositätsstabil; die Teilchen waren nach wie vor gleichmäßig in der Grundlage dispergiert. 50

#### Beispiel 5

#### Shampoo

	Gew.-%	
Citronensäurelaurylpolyglykolestersulfosuccinat, Dinatriumsalz	4,0	
Natriumlauryletherscarboxylat (~4 EO)	4,0	
Natriumlauroylethersarkosinat	2,0	60
Natriumlauroylglutamat	1,0	
C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> -Alkylglucosid (P.D. $\approx$ 1,4)	4,5	
Kokosdimethylaminoxid	1,5	
Natriumcocoamphoacetat	2,5	
Ethylacrylat/Diethylaminoethylmethacrylat/C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> -Alkyl-PEG-20-itacolat-Terpolymer	2,0	65
Konservierungsmittel	0,5	

		Gew.-%
	Polyquaternium-7	0,5
	Extrapon® Kamille spez.	2,0
	Zitronensäure	0,5
5	Milchsäure	0,1
	Pyrrolidoncarbonsäure	0,1
	Glycolsäure	0,1
	Apfelsäure	0,1
	Parfum	0,5
10	Wasser	ad 100,0
	pH-Wert	5,5
	Viskosität bei 25°C im Brookfield-Viskosimeter, Spindel Nr. 4 (5rpm)	~28 000 mPa · s

- 15 Dieses Produkt zeigte gegenüber einem Terpolymer-freien Produkt ein besseres Schaumverhalten, verbesserte Naß- und Trockenkämmbarkeit, Glanz und Volumen des damit gewaschenen Haares und war bei dreimonatiger Lagerung bei 40°C viskositätsstabil.

Die wertbestimmenden Anteile des Extraktes konnten entsprechend der Anfangskonzentration bestimmt werden.

## 20 Patentansprüche

1. Wäßriges Haarwaschmittel, enthaltend
  - a) 2,5 bis 50 Gew.-% mindestens eines Polyethylenglycol-(3-10)-C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylcitrat-sulfosuccinats und/oder dessen wasserlöslichen Salzen; und
  - 25 b) 0,25 bis 10 Gew.-% eines C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylacrylat/Dimethyl- oder Diethylaminoethyl(meth)acrylat/C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl-Polyethylenglykol-10-30-itaconat-Terpolymers, jeweils berechnet auf die Gesamtzusammensetzung.
2. Haarwaschmittel nach Anspruch 1, enthaltend zusätzlich 2,5 bis 50 Gew.-% mindestens eines weiteren anionischen, nichtionischen, zwitterionischen und/oder amphoteren Tensids.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend als weiteres anionisches Tensid ein Gemisch aus einem Sulfat-, Sulfonat-, Phosphat- und/oder Carboxylat-Tensid und einer C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Acylaminocarbonsäure im Gewichtsverhältnis von etwa 10 : 1 bis etwa 1 : 3.
- 30 4. Mittel nach Anspruch 3, enthaltend Lauroylglutamat bzw. ein wasserlösliches Salz desselben.
5. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, enthaltend als weiteres nichtionisches Tensid mindestens ein Alkylpolyglucosid der Formel
- 35 
$$R-O-(R^1O)_n-Z_x,$$

worin R eine Alkylgruppe mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, R<sup>1</sup> eine Ethylen- oder Propylengruppe, Z einen Saccharidrest mit 5 bis 6 Kohlenstoffatomen, n eine Zahl von 0 bis 10, und x eine Zahl zwischen 1 und 5 bedeuten.
- 40 6. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, enthaltend 0,5 bis 15 Gew.-% mindestens eines amphoteren und/oder zwitterionischen Tensids, berechnet auf die Gesamtzusammensetzung.
7. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, enthaltend etwa 0,01 bis 10 Gew.-%, berechnet auf dessen Trockenrückstand und die Gesamtzusammensetzung, mindestens eines wäßrigen, alkoholischen oder wäßrig-alkoholischen Pflanzenextrakts.
- 45 8. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, enthaltend etwa 0,05 bis 10 Gew.-% von in der Zusammensetzung sichtbaren Teilchen.
9. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, enthaltend etwa 0,05 bis etwa 7,5 Gew.-%, mindestens eines haarkonditionierenden Polymeren, berechnet auf die Gesamtzusammensetzung.